

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-134277

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
C08F293/00
C08L 53/00
C08L101/00
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 2000-319717

(71)Applicant : JSR CORP

FUTABA CORP
KOKUSAI KIBAN ZAIRYO
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : SAKAKIBARA MITSUHIKO

NEGORO YASUNORI
YASUDA HIROYUKI
TANAKA SATORU
FUKUDA TATSUO**(54) MATERIAL FOR ELECTROLUMINESCENCE AND ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, AND ITS MANUFACTURING METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for electroluminescence, which can obtain an electroluminescence element, which has high luminescence efficiency and outstanding durability, and can form an organic material layer certainly according to an easy process, and to provide the electroluminescence element, which has an electric charge transporting layer obtained from the material, and its manufacturing method.

SOLUTION: The material for electroluminescence consists of a unit (AC), which has hole transporting nature structure units of 80 to 100 mol%, and bridge constructing nature structure units of 0 to 20 mol%, and a unit (ABC), which has hole transporting nature structure units of 40 to 60 mol%, electron transporting nature structure units of 40 to 60 mol%, and bridge constructing nature structure units of 0 to 20 mol%. A rate of the sum total of the hole transporting nature structure units and the electron transporting nature structure units of the unit (ABC), and the hole transporting nature structure units of the unit (AC) is 50:50 to 5:95 in mol ratio, and a rate of the bridge constructing nature structure units to all the structure units is 0.1 to 30 mol%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-134277

(P2002-134277A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D 3 K 0 0 7

C 0 8 F 293/00

C 0 8 F 293/00

4 J 0 0 2

C 0 8 L 53/00

C 0 8 L 53/00

4 J 0 2 6

101/00

101/00

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-319717(P2000-319717)

(22) 出願日

平成12年10月19日 (2000. 10. 19)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(71) 出願人 597114270

株式会社国際基盤材料研究所

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス用材料並びにエレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が高く、優れた耐久性を有するエレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、有機材料層を簡単な工程により確実に形成することができるエレクトロルミネッセンス用材料、この材料から得られる電荷輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法の提供。

【解決手段】 エレクトロルミネッセンス用材料は、ホール輸送性構造単位80～100モル%および架橋性構造単位0～20モル%からなるユニット (A C) と、ホール輸送性構造単位40～60モル%、電子輸送性構造単位40～60モル%および架橋性構造単位0～20モル%からなるユニット (A B C) とからなり、ユニット (A B C) のホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の合計と、ユニット (A C) のホール輸送性構造単位との割合が、モル比で50:50～5:95、全構造単位中の架橋性構造単位の割合が0.1～30モル%である。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位８０～１００モル%および多官能架橋性モノマーに由来する構造単位０～２０モル%からなるユニット（ＡＣ）と、
単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位４０～６０モル%、単官能電子輸送性モノマーに由来する構造単位４０～６０モル%および多官能架橋性モノマーに由来する構造単位０～２０モル%からなるユニット（ＡＢＣ）とからなり、
前記ユニット（ＡＢＣ）における単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位および単官能電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、前記ユニット（ＡＣ）における単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、モル比で５０：５０～５：９５であり、かつ、前記ユニット（ＡＣ）および前記ユニット（ＡＢＣ）を構成する全構造単位中の多官能架橋性モノマーに由来する構造単位の割合が０．１～１０モル%であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項2】 ユニット（ABC）は、多官能架橋性モノマーに由来する構造単位を除き、単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位と単官能電子輸送性モノマーに由来する構造単位とが交互に存在し、前記多官能架橋性モノマーに由来する構造単位が当該ユニット（ABC）中に分散された状態で存在するものであることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項3】 ユニット（ＡＣ）よりなるブロック成分と、ユニット（ＡＢＣ）よりなるブロック成分とから構成されたブロック共重合体であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載のエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項４】 ユニット（ＡＣ）よりなる共重合体と、
 ユニット（ＡＢＣ）よりなる共重合体とからなる樹脂組
 成物であることを特徴とする請求項１または請求項２に
 記載のエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項5】 ユニット（ＡＣ）よりなるブロック成分およびユニット（ＡＢＣ）よりなるブロック成分から構成されたブロック共重合体と、ユニット（ＡＣ）よりなる共重合体と、ユニット（ＡＢＣ）よりなる共重合体とからなる樹脂組成物であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載のエレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項6】 少なくとも陽極層と、請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス用材料から得られる電荷輸送層と、発光層と、陰極層とを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 電荷輸送層を形成すべき基体の表面に、有機溶剤中に請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の

エレクトロルミネッセンス用材料が溶解されてなる電荷輸送層形成溶液を塗布して加熱処理することにより、電荷輸送層を形成し、この電荷輸送層の表面に、有機溶剤中に発光材料が溶解されてなる発光層形成溶液を塗布して乾燥処理することにより、発光層を形成する工程を有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、湿式法によってエレクトロルミネッセンス素子を製造するために好適なエレクトロルミネッセンス用材料、並びにこのエレクトロルミネッセンス用材料から得られる電荷輸送層を有するエレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロルミネッセンス素子を構成するホール輸送材料、電子輸送材料などの電荷輸送材料や、発光材料として、有機材料が使用され始めており、このような有機材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子の研究が活発に行われている。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する有機材料においては、優れた耐久性を有するものであること、高い発光効率が得られるものであることが要求される。

【0003】従来、ホール輸送性能を有する有機材料としては、ジアミン誘導体、N, N'-ジフェニルーN, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル等のアリールアミン系化合物などの低分子有機材料、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料が知られている。然るに、上記の低分子有機材料は、物理的または熱的な耐久性に乏しいものであるため、当該低分子有機材料によりホール輸送層を構成する場合には、エレクトロルミネッセンス素子の駆動中または保存中に当該ホール輸送層が変質してしまう、という欠点もある。また、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料は、ガラス転移点(T_g)が非常に高いものであるため、優れた耐久性を有するホール輸送層が得られるが、駆動電圧が非常に高く、また、ホール輸送性能が十分なものではないために発光効率が低く、実用上問題がある。一方、電子輸送材料としては、2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(以下、「PBD」ともいう。)が知られているが、このPBDよりなる薄膜は安定性に欠ける、という問題がある。

【0004】更に、上記のような従来の有機材料によって、エレクトロルミネッセンス素子を構成する場合には、以下のような問題がある。エレクトロルミネッセンス素子における有機材料層を形成する方法としては、有機材料を真空蒸着することによって有機材料層を形成する乾式法、有機材料が溶解されてなる溶液を塗布して乾

燥することによって有機材料層を形成する湿式法が知られている。これらのうち、乾式法においては、工程が煩雑で大量生産に対応することが困難であり、また、面積の大きい層を形成するには限界がある。これに対して、湿式法においては、工程が簡単で大量生産に対応することが可能で、また、面積の大きい有機材料層を容易に形成することができ、この点で、乾式法に比較して有利である。而して、このような湿式法によって、複数の有機材料層例えば電荷輸送層および発光層を形成する場合には、電荷輸送層を形成すべき基体の表面に、電荷輸送材料が溶解されてなる電荷輸送層形成溶液を塗布して乾燥することによって、電荷輸送層を形成し、その後、電荷輸送層の表面に、発光材料が溶解されてなる発光層形成溶液を塗布して乾燥することにより、発光層を形成する。しかしながら、発光層の形成において、電荷輸送層の表面に発光層形成溶液を塗布したときに、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解し、更には、電荷輸送材料が発光層形成溶液による塗布膜に移行してしまうため、電荷輸送層に損傷を与えることなしに所期の発光層を形成することが困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その第1の目的は、発光効率が高く、優れた耐久性を有するエレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、しかも、有機材料層を簡単な工程により確実に形成することができるエレクトロルミネッセンス用材料を提供することにある。本発明の第2の目的は、発光効率が高く、優れた耐久性を有し、しかも、有機材料層を簡単な工程により確実に形成することのできるエレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。本発明の第3の目的は、発光効率が高く、優れた耐久性を有するエレクトロルミネッセンス素子を製造することができ、しかも、有機材料層を簡単な工程により確実に形成することができるエレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位80～100モル%および多官能架橋性モノマーに由来する構造単位0～20モル%からなるユニット(AC)と、単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位40～60モル%、単官能電子輸送性モノマーに由来する構造単位40～60モル%および多官能架橋性モノマーに由来する構造単位0～20モル%からなるユニット(ABC)とからなり、前記ユニット(ABC)における単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位および単官能電子輸送性モノマーに由来する構造単位の合計と、前記ユニット(AC)における単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、

モル比で50:50～5:95であり、かつ、前記ユニット(AC)および前記ユニット(ABC)を構成する全構造単位中の多官能架橋性モノマーに由来する構造単位の割合が0.1～10モル%であることを特徴とする。

【0007】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料においては、前記ユニット(ABC)は、多官能架橋性モノマーに由来する構造単位を除き、単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位と単官能電子輸送性モノマーに由来する構造単位とが交互に存在し、前記多官能架橋性モノマーに由来する構造単位が当該ユニット(ABC)中に分散された状態で存在するものであることが好ましい。

【0008】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、前記ユニット(AC)よりなるブロック成分と、前記ユニット(ABC)よりなるブロック成分とから構成されたブロック共重合体であってもよい。また、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、前記ユニット(AC)よりなる共重合体と、前記ユニット(ABC)よりなる共重合体とからなる樹脂組成物であってもよい。また、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、前記ユニット(AC)よりなるブロック成分および前記ユニット(ABC)よりなるブロック成分から構成されたブロック共重合体と、前記ユニット(AC)よりなる共重合体と、前記ユニット(ABC)よりなる共重合体とからなる樹脂組成物であってもよい。

【0009】本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極層と、上記のエレクトロルミネッセンス用材料から得られる電荷輸送層と、発光層と、陰極層とを有することを特徴とする。

【0010】本発明のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、電荷輸送層を形成すべき基体の表面に、有機溶剤中に上記のエレクトロルミネッセンス用材料が溶解されてなる電荷輸送層形成溶液を塗布して加熱処理することにより、電荷輸送層を形成し、この電荷輸送層の表面に、有機溶剤中に発光材料が溶解されてなる発光層形成溶液を塗布して加熱処理することにより、発光層を形成する工程を有することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【エレクトロルミネッセンス用材料】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、単官能ホール輸送性モノマーに由来する構造単位(以下、「ホール輸送性構造単位」ともいう。)80～100モル%および多官能架橋性モノマーに由来する構造単位(以下、「架橋性構造単位」ともいう。)0～20モル%からなるユニット(AC)と、ホール輸送性構造単位40～60モル%、単官能電子輸送性モノマーに由来する構造単位(以下、「電子輸送性構造単位」ともいう。)40～60モル%およ

び架橋性構造単位 0~20 モル% からなるユニット (ABC) とからなるものである。

【0012】単官能ホール輸送性モノマーとしては、N-ビニルカルバゾール、3,6-ジメチル-9-ビニルカルバゾール、3,6-ジエチル-9-ビニルカルバゾール、3-メチル-9-ビニルカルバゾール、3-エチル-9-ビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体を用いることができる。これらの中では、N-ビニルカルバゾール、3,6-ジメチル-9-ビニルカルバゾールが好ましい。

【0013】単官能電子輸送性モノマーとしては、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-α-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール、2-(p-フェニルフェニル)-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体を用いることができる。これらの中では、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールが好ましい。

【0014】多官能架橋性モノマーとしては、反応性の官能基を 1 分子内に 2 個以上有するものであって、少なくとも 1 個の官能基が単官能ホール輸送性モノマーおよび単官能電子輸送性モノマーと共重合可能なものが用いられる。反応性の官能基としては、例えばビニル基やイソプロペニル基等のエチレン性不飽和二重結合を有する基 (以下、「二重結合含有基」ともいう。)、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、ヒドロキシ基などが挙げられ、多官能架橋性モノマーとしては、2 個以上の二重結合含有基を有するもの、二重結合含有基およびエポキシ基を有するもの、二重結合含有基およびイソシアネート基を有するもの、二重結合含有基およびカルボキシル基 (無水物を含む) を有するもの、二重結合含有基およびヒドロキシ基を有するものなどを用いることができる。

【0015】2 個以上の二重結合含有基を有するモノマーの具体例としては、ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。二重結合含有基およびエポキシ基を有するモノマーの具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられる。二重結合含有基およびイソシアネート基を有するモノマーの具体例としては、イソシアネート酸エトキシメタクリレートなどが挙げられる。二重結合含有基およびカルボキシル基を有するモノマーの具体例としては、無水マレイン酸などが挙げられる。二重結合含有基およびヒドロキシ基を有するモノマーの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

【0016】本発明のエレクトロルミネッセンス用材料においては、ユニット (ABC) におけるホール輸送性

構造単位および電子輸送性構造単位の合計と、前記ユニット (AC) におけるホール輸送性構造単位との割合が、モル比で 50:50~5:95、好ましくは 40:60~10:90 とされる。ユニット (ABC) におけるホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の割合が過小の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、ホールトラップ性能が不十分なものとなる。一方、ユニット (AC) におけるホール輸送性構造単位の割合が過小の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、電子トラップ性能が不十分なものとなり、好ましくない。

【0017】また、ユニット (ABC) においては、架橋性構造単位を除き、ホール輸送性構造単位と電子輸送性構造単位とが交互に存在し、かつ、架橋性構造単位が当該ユニット (ABC) 中に分散した状態で存在することが好ましい。

【0018】また、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料においては、ユニット (AC) およびユニット (ABC) における全構造単位中の架橋性構造単位の割合が、0.1~10 モル%、好ましくは 0.5~5 モル% とされる。架橋性構造単位の割合が過小である場合には、当該エレクトロルミネッセンス用材料によって得られる電荷輸送層は耐有機溶剤性が低いものとなるため、湿式法によって、電荷輸送層に損傷を与えることなしに当該電荷輸送層の表面に発光層を形成することが困難となる。一方、架橋性構造単位の割合が過大である場合には、製造中にゲル化などが生じたり、架橋密度が過大となって形成される塗膜が脆弱なものとなりやすく、更には、エレクトロルミネッセンス特性を大幅に低下させることがある。本発明のエレクトロルミネッセンス用材料においては、架橋性構造単位の割合が上記の範囲を満足すれば、当該架橋構造単位が、ユニット (AC) のみに含有されていても、ユニット (ABC) のみに含有されていても、或いはこれらの両方に含有されていてもよい。

【0019】本発明において、ユニット (ABC) およびユニット (AC) は、いかなる状態で存在していてもよく、例えばブロック共重合体を構成するブロック成分として或いは共重合体そのものとして存在していてもよい。具体的には、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料は、以下の第 1 の態様~第 3 の態様により構成することができる。

【0020】第 1 の態様：単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなるブロック成分 [ユニット (ABC)] と、単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなるブロック成分 [ユニット (AC)] とから構成されたブロック共重合体、第 2 の態様：単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合さ

10

20

30

40

50

れてなる共重合体〔ユニット（ABC）〕と、単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなる共重合体〔ユニット（AC）〕とからなる樹脂組成物、

第3の態様：単官能ホール輸送性モノマーと単官能電子輸送性モノマーと多官能架橋性モノマーとが共重合されてなるブロック成分〔ユニット（ABC）〕および単官能ホール輸送性モノマーと多官能架橋性モノマーとが共重合されてなるブロック成分〔ユニット（AC）〕から構成されたブロック共重合体と、単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなる共重合体〔ユニット（ABC）〕と、単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなる共重合体〔ユニット（AC）〕とからなる樹脂組成物

【0021】〔第1の態様〕この第1の態様におけるエレクトロルミネッセンス用材料は、単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなるブロック成分（以下、「ブロック成分（abc）」ともいう。）と、単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなるブロック成分（以下、「ブロック成分（ac）」ともいう。）とから構成されたブロック共重合体（以下、「特定のブロック共重合体」ともいう。）よりなるものであり、ブロック成分（abc）は、架橋性構造単位を除き、ホール輸送性構造単位と電子輸送性構造単位とが交互に存在し、架橋性構造単位が当該ブロック成分（abc）中に分散した状態で存在するものであることが好ましい。

【0022】特定のブロック共重合体におけるブロック成分（abc）の重量平均重合度は、5～5000であることが好ましい。この重量平均重合度が5未満の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性および安定性が不十分なものとなりやすく、一方、この重量平均重合度が5000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすい。

【0023】また、特定のブロック共重合体におけるブロック成分（ac）の重量平均重合度は、10～5000であることが好ましい。この重量平均重合度が10未満の場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性、安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすく、一方、この重量平均重合度が5000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすい。

【0024】また、特定のブロック共重合体の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1000～1000000、好ましくは10000～5000000である。この重量平均分子量が1000未満である場合には、得られ

るエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が100000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0025】上記の特定のブロック共重合体は、好ましくは単官能ホール輸送性モノマーと単官能電子輸送性モノマーとが交互共重合し得る条件下において、単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーを共重合することにより、ブロック成分（abc）を形成するリビングポリマーを調製し、このリビングポリマーに対して単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーを共重合してブロック成分（ac）を形成することにより、製造することができる。このようなリビング重合法としては、リビングカチオン重合法またはリビングラジカル重合法を利用することが好ましい。

【0026】リビングカチオン重合法により特定のブロック共重合体を得る場合においては、適宜の重合溶媒中において、例えば単官能ホール輸送性モノマーと単官能電子輸送性モノマーとを交互共重合させ得るカチオン重合触媒の存在下に、単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーをカチオン重合することにより、架橋性構造単位を除き、ホール輸送性構造単位と電子輸送性構造単位とが交互に存在し、架橋性構造単位がポリマー中に分散した状態で存在するカチオン性リビングポリマーを形成し、このカチオン性リビングポリマーに対して単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーをカチオン重合する。

【0027】以上において、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。カチオン重合触媒としては、 HI-ZnI_2 、 I_2 、 $\text{I}_2\text{-HI}$ などの触媒を用いることができ、その他には、メタルハライド・エーテル錯体などのルイス酸と塩基とを組合わせてなる触媒を用いることもできる。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、最初に重合される単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーの合計1モルに対して0.0001～0.5モルである。反応温度は、例えば-150～50℃である。また、ブロック成分（ac）を形成するための単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーは、カチオン性リビングポリマー〔ブロック成分（abc）〕を

形成した後、反応系に添加されてもよいが、カチオン性リビングポリマーを形成する前に反応系に添加されていてもよい。

【0028】リビングラジカル重合法により特定のブロック共重合体を得る場合においては、適宜の重合溶媒中において、単官能ホール輸送性モノマーと単官能電子輸送性モノマーとを交互共重合させ得るラジカル重合触媒の存在下に、単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーをラジカル重合することにより、架橋性構造単位を除いたときに、

ホール輸送性構造単位と電子輸送性構造単位とが基本的に交互に結合されてなり、架橋性構造単位がポリマー中に分散した状態で存在するラジカル性リビングポリマーを形成し、このラジカル性リビングポリマーに対して単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーをラジカル重合する。

【0029】以上において、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒などを用いることができる。ラジカル重合触媒としては、過酸化物と、4-メチルスルホニルオキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシド、2, 2', 5, 5'-テトラメチルピロリدينオキシド、4-オキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシドなどのN-オキシラジカルとの組合せよりなる系、スルフィド系の触媒を用いることができる。また、アゾビスイソブチロニトリルなども用いることができる。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.5モルである。反応温度は、末端保護されたリビンググループが解裂されるのに必要なエネルギーによって決定され、例えば室温~200℃である。また、ブロック成分(ac)を形成するための単官能ホール輸送性モノマーおよび単官能架橋性モノマーは、ラジカル性リビングポリマー〔ブロック成分(ab c)〕を形成した後、反応系に添加されてもよいが、ラジカル性リビングポリマーを形成する前に反応系に添加されていてもよい。

【0030】〔第2の態様〕この第2の態様におけるエレクトロルミネッセンス用材料は、単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなる共重合体(以下、「共重合体(ab c)」ともいう。)と、単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーが共重合されてなる共重合体(以下、「共重合体(a c)」ともいう。)とからなる樹脂組成物により構成され、共重合体(ab c)は、架橋性構造単位を除き、ホール輸送性構造単位

と電子輸送性構造単位とが交互に存在し、架橋性構造単位が当該共重合体(ab c)中に分散した状態で存在するものであることが好ましい。

【0031】〈共重合体(ab c)〉共重合体(ab c)は、好ましくは単官能ホール輸送性モノマーと単官能電子輸送性モノマーとが交互共重合し得る条件下において、単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーを共重合することにより得られる。この共重合体(ab c)の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1150~1000000、特に11500~500000であることが好ましい。この重量平均分子量が1150未満である場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0032】単官能ホール輸送性モノマー、単官能電子輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーの共重合法としては、単官能ホール輸送性モノマーと単官能電子輸送性モノマーとが交互共重合し得る方法であることが好ましく、このような方法であれば種々の方法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法、好ましくはそれらの対応するリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法を利用することができる。

【0033】ラジカル重合法によって共重合体(ab c)を得る場合において、ラジカル重合触媒としては、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシドなどの過酸化物、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチラートなどのアゾ化合物を用いることができる。これらの中では、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、アゾビスイソブチロニトリルが好ましい。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.5モルである。また、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類などを用いることができる。また、反応温度は、例えば0~100℃である。

【0034】アニオン重合法によって共重合体(ab

10

20

30

40

50

c)を得る場合において、アニオン重合触媒としては、ナフタレンカリウム、ブチリチウム等のアルカリ金属化合物、バリウムとアルミニウムとのアート型錯体などのアルカリ土類金属化合物を用いることができる。これらの中では、ブチリチウム、ナフタレンリチウムが好ましい。このようなアニオン重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.1モルである。また、重合溶媒としては、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物などを用いることができる。また、反応温度は、例えば0~100℃である。

【0035】カチオン重合法によって共重合体(a b c)を得る場合において、カチオン重合触媒としては、フッ化ホウ素のエーテル錯体、ヨウ化水素等のハロゲン、四塩化スズ等のハロゲン化金属を用いることができる。これらの中では、フッ化ホウ素エチルエーテル錯体、ヨウ化水素、四塩化スズが好ましい。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.1モルである。また、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-150~50℃である。

【0036】〈共重合体(a c)〉共重合体(a c)は、単官能ホール輸送性モノマーと多官能架橋性モノマーとを共重合することにより得られる。この共重合体(a c)の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1000~1000000、特に5000~500000であることが好ましい。この重量平均分子量が1000未満である場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1000000を超える場合には、得られるエレクトロルミネッセンス用材料は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、エレクトロルミネッセンス素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0037】単官能ホール輸送性モノマーおよび多官能架橋性モノマーの共重合法としては、種々の方法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法、好ましくはそれらの対応するリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法を利用することができる。

【0038】ラジカル重合法によって共重合体(a c)を得る場合において、ラジカル重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のアゾ化合物、

過酸化ベンゾイル(BPO)等の過酸化化合物、テトラエチルチウラムジスルフィド等のジチオカルバメート誘導体などの公知のものを用いることができる。特に、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキサイド(TEMPO)などのN-オキシラジカルと、ラジカル開始剤とを組み合わせた触媒系によって、リビングラジカル重合を行うことが好ましい。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.5モルである。また、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-10~150℃である。

【0039】アニオン重合法によって共重合体(a c)を得る場合において、アニオン重合触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属による有機金属化合物が用いられ、例えば、ナフチルナトリウム等のアルフィニ触媒、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム等のアルキルリチウム、フェニルリチウム等のアリールリチウム、ジエチル亜鉛などのアルキル亜鉛、リチウムアルキルマグネシウム、リチウムアルキルバリウム等のアート錯体などが挙げられる。これらの中では、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機リチウム化合物が好ましい。また、重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-50~100℃である。

【0040】カチオン重合法によって共重合体(a c)を得る場合において、カチオン重合触媒としては、トリフルオロボレート、四塩化錫等のルイス酸、硫酸、塩酸等の無機酸、カチオン交換樹脂などの公知のものを用いることができる。特に、HI、HI-ZnI₂などの触媒によって、リビングカチオン重合を行うことが好ましい。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.0001~0.1モルである。また、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-150~50℃である。

【0041】第2の態様におけるエレクトロルミネッセンス用材料は、上記共重合体(a b c)と上記共重合体(a c)とを混合することにより得られる。共重合体

(a b c) と共重合体 (a c) との割合は、共重合体 (a b c) におけるホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の合計と、共重合体 (a c) におけるホール輸送性構造単位との割合が、モル比で 50 : 50 ~ 95 : 5 となる範囲であり、かつ、共重合体 (a b c) および共重合体 (a c) における全構造単位中に占める架橋性構造単位の割合が 0.1 ~ 10 モル% となる範囲であれば特に限定されないが、通常、共重合体 (a b c) 100 重量部に対して共重合体 (a c) が 10 ~ 100 重量部、好ましくは 100 ~ 800 重量部である。

【0042】〔第3の態様〕第3の態様におけるエレクトロルミネッセンス用材料は、特定のブロック共重合体と、共重合体 (a b c) と、共重合体 (a c) とからなる樹脂組成物により構成され、三者を混合することにより得られる。特定のブロック共重合体と共重合体 (a b c) と共重合体 (a c) との割合は、特定のブロック共重合体のブロック成分 (a b c) および共重合体 (a b c) の各々におけるホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の合計と、特定のブロック共重合体のブロック成分 (a c) および共重合体 (a c) の各々におけるホール輸送性構造単位の合計との割合が、モル比で 50 : 50 ~ 95 : 5 となる範囲であり、かつ、特定のブロック共重合体、共重合体 (a b c) および共重合体 (a c) における全構造単位中に占める架橋性構造単位の割合が 0.1 ~ 10 モル% となる範囲であれば特に限定されないが、通常、特定のブロック共重合体 100 重量部に対して、共重合体 (a b c) が 10 ~ 1000 重量部、好ましくは 100 ~ 800 重量部、共重合体 (a c) が 50 ~ 1000 重量部、好ましくは 100 ~ 800 重量部である。

【0043】上記のようなエレクトロルミネッセンス用材料によれば、ホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位を有するユニット (A B C) と、ホール輸送性構造単位を有するユニット (A C) とよりなるため、ホール輸送能および電子輸送能が効率よく発現される電荷輸送層を形成することができ、その結果、発光効率が高く、しかも、耐久性が高いエレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。また、ユニット (A B C) およびユニット (A C) の各々は、鎖状の高分子成分であって有機溶剤に可溶であるため、当該エレクトロルミネッセンス用材料が溶解されてなる電荷輸送形成溶液を調製することにより、湿式法によって電荷輸送層を形成することができる。しかも、ユニット (A B C) およびユニット (A C) の各々は、架橋性構造単位を有するため、例えば加熱処理によって架橋反応させることが可能であり、これにより、架橋重合体よりなる電荷輸送層を形成することができる。従って、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料から得られる電荷輸送層の表面に、湿式法によって発光層を形成する場合には、当該電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することがなく、これにより、

電荷輸送層に損傷を与えることなしに所期の発光層を確実に形成することができる。

【0044】〔エレクトロルミネッセンス素子〕本発明のエレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極層と、上記のエレクトロルミネッセンス用材料から得られる電荷輸送層と、発光層と、陰極層とを有するものである。以下、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に係る具体的な構成例について説明する。

【0045】図1は、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に係る第1の構成例を示す説明用断面図である。このエレクトロルミネッセンス素子においては、透明基板1上に、陽極層（ホール注入電極層）2が設けられ、この陽極層2上には、上記のエレクトロルミネッセンス用材料から得られる電荷輸送層10が設けられ、この電荷輸送層10上には、発光層15が設けられ、この発光層15上には、陰極層（電子注入電極層）3が設けられている。そして、陽極層2および陰極層3は直流電源5に接続されている。

【0046】以上において、透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂基板、石英ガラス基板などを用いることができる。陽極層2としては、仕事関数の大きい（例えば4 eV以上）材料よりなるもの、例えばITO膜、酸化スズ（ SnO_2 ）膜、酸化銅（ CuO ）膜、酸化亜鉛（ ZnO ）膜などを用いることができる。発光層15を構成する発光材料としては、トリスキノリノラートアルミニウムに代表されるヒドロキシキノリンの金属錯化合物や、ヒドロキシベンズオキサゾール、ヒドロキシベンズチアゾールの金属錯化合物などを用いることができる。陰極層3としては、仕事関数の小さい（例えば4 eV以下）材料よりなるもの、例えばアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜、またはこれらの金属と他の金属との合金膜などを用いることができる。電荷輸送層10および発光層15の各々の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、5 ~ 1000 nm、好ましくは15 ~ 200 nmの範囲で選択される。

【0047】このようなエレクトロルミネッセンス素子は、例えば以下のようにして製造することができる。まず、透明基板1の表面に、陽極層2を形成し、この陽極層2の表面に、本発明のエレクトロルミネッセンス用材料が適宜の有機溶剤中に溶解されてなる電荷輸送層形成溶液を塗布し、得られた塗布膜を加熱処理することにより、当該塗布膜中の有機溶剤が除去される共に、エレクトロルミネッセンス用材料を構成するポリマーの架橋反応が行われ、これにより、電荷輸送層10が形成される。

【0048】以上において、陽極層2を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法などを利用することができる。また、ガラス基板などの透明基板の表面に例えばITO膜が形成されてなる市販の材料を用いるこ

ともできる。

【0049】電荷輸送層形成溶液を調製するための有機溶剤としては、用いられるエレクトロルミネッセンス用材料〔特定のブロック共重合体、共重合体（a b c）若しくは共重合体（a c）〕を溶解し得るものが用いられ、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、乳酸エチル、ペグミア、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が70～150℃程度の有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤の使用割合は、エレクトロルミネッセンス用材料の種類によって異なるが、通常、電荷輸送層形成溶液中のエレクトロルミネッセンス用材料の濃度が0.1～10重量%となる割合である。また、電荷輸送層形成溶液を塗布する手段としては、例えばスピコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法などを利用することができる。

【0050】塗布膜の加熱処理の条件は、エレクトロルミネッセンス用材料の種類、架橋剤の有無、有機溶剤の種類などに応じて適宜設定されるが、通常、加熱温度が100～500℃、加熱時間が5～180分間である。エレクトロルミネッセンス用材料の架橋反応は、加熱処理のみによって行うことができるが、架橋反応を促進させることを目的として、架橋剤を用いることができる。かかる架橋剤としては、前述の共重合体〔特定のブロック共重合体、共重合体（a b c）および共重合体（a c）〕の製造するためのラジカル重合開始剤を用いることができる。このような架橋剤は、電荷輸送層形成溶液中に添加されていればよく、その使用割合は、エレクトロルミネッセンス用材料を構成するポリマーの10重量%以下である。但し、不純物の少ない電荷輸送層を形成することができる点で、架橋剤を用いずに加熱処理のみによって架橋反応を行うことが好ましい。

【0051】このようにして形成された電荷輸送層10の表面に、有機溶剤中に発光層を構成するための発光材料が溶解されてなる発光層形成溶液を塗布し、得られた塗布膜に対して例えば加熱による乾燥処理を行うことにより、当該塗布膜中の有機溶剤が除去されて発光層15が形成される。以上において、発光層形成溶液を調製するための有機溶剤としては、発光材料を溶解し得るものであれば、種々のものを用いることができ、その具体例としては、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブなどのセロソルブ類、オクタノール等のアルコール類、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化有機化合物などが挙げられ

る。有機溶剤の使用割合は、発光材料の種類によって異なるが、通常、発光層形成溶液中の発光材料の濃度が0.1～10重量%となる割合である。また、発光層形成溶液を塗布する手段としては、例えばスピコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法などを利用することができる。

【0052】そして、形成された発光層15の表面に、例えば真空蒸着法またはスパッタリング法により、陰極層3を形成し、以て、図1に示す構成のエレクトロルミネッセンス素子が製造される。

【0053】上記のエレクトロルミネッセンス素子においては、直流電源5により、陽極層2と陰極層3との間に直流電圧が印加されると、発光層15が発光し、この光は陽極層2およびガラス基板1を介して放射される。このような構成のエレクトロルミネッセンス素子によれば、電荷輸送層10が、ホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位を有するユニット（ABC）と、ホール輸送性構造単位を有するユニット（AC）とよりなるエレクトロルミネッセンス用材料によって形成されているため、ホール輸送能および電子輸送能が効率よく発現され、その結果、高い発光効率を得られ、しかも、耐久性が高く長い使用寿命が得られる。また、電荷輸送層10を形成するためのエレクトロルミネッセンス用材料は、そのユニット（ABC）およびユニット（AC）の各々が、鎖状の高分子成分であって有機溶剤に可溶であるため、当該エレクトロルミネッセンス用材料が溶解されてなる電荷輸送層形成溶液を調製することにより、湿式法によって電荷輸送層10を形成することができる。しかも、ユニット（ABC）およびユニット（AC）の各々は、架橋性構造単位を有するため、電荷輸送層10の形成において、電荷輸送層形成溶液による塗布膜を加熱処理することによって、当該塗布膜中のポリマーが架橋反応する結果、架橋重合体よりなる電荷輸送層を形成することができる。従って、発光層15を形成する際に、電荷輸送層10の表面に発光層形成溶液を塗布しても、当該電荷輸送層10が発光層形成溶液に溶解することがなく、これにより、電荷輸送層10に損傷を与えることなくしに所期の発光層15を確実に形成することができる。

【0054】図2は、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に係る第2の構成例を示す説明用断面図である。このエレクトロルミネッセンス素子は、発光層15上に、電子輸送層20が設けられ、この電子輸送層20上に、陰極層3が設けられていること以外は、第1の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の構成である。電子輸送層20を構成する材料としては、8-ヒドロキシキノリン誘導体等のキノリン系化合物の金属錯体、ビスナフチルオキサジアゾール、p-tert-ブチルフェニル-ビフェニル-オキサジアゾール、2-ナフチル-5-フェニル-オキサジアゾールなどのオキサジアゾ

ール系化合物、またはこれらの残基を側鎖に含有するポリマーなどを用いることができる。このような電子輸送層 20 は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法、電子輸送材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。特に、上記の電子輸送材料と、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属とを共蒸着することによって、電子輸送層 20 を形成することが好ましい。この第 2 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子によれば、前述の第 1 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の効果が得られる。また、電子輸送層 20 が形成されているため、ホール（正孔）の素抜けが防止されると共に、電子の輸送がスムーズとなり、発光開始電圧が一層低下し、更に、発光効率の一層の向上を図ることができる。

【0055】図 3 は、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に係る第 3 の構成例を示す説明用断面図である。このエレクトロルミネッセンス素子は、電子輸送層 20 上に、電子注入層 25 が設けられ、この電子注入層 25 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 2 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の構成である。電子注入層 25 を構成する材料としては、LiF、MgF₂、CsF 等の金属フッ化物、Al₂O₃、SrO 等の金属酸化物、アルミニウム等の金属の錯体などの化合物から、アノードおよび電子輸送層を構成する材料の仕事関数、LUMO レベルを考慮して適宜選択することができるこの電子注入層 25 は、電子輸送層 20 の表面全面に形成されていても、当該表面に点在した状態で形成されていてもよく、また、その厚みは、0.1 ~ 20 nm 程度でよい。このような電子注入層 25 は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法により形成することができる。この第 3 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子によれば、前述の第 1 の構成例および第 2 の構成例に係るエレクトロルミネッセンスと同様の効果が得られる。また、電子注入層 25 が形成されているため、アノードからの電子の注入がスムーズとなり、発光開始電圧が一層低下し、更に、発光効率の一層の向上を図ることができる。

【0056】図 4 は、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に係る第 4 の構成例を示す説明用断面図である。このエレクトロルミネッセンス素子は、陽極層 2 上に、ホール注入層 30 が設けられ、このホール注入層 30 上に、電荷輸送層 10 が設けられていること以外は、第 1 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の構成である。ホール注入層 30 を構成する材料としては、銅フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン、商品名「PEDOT」（バイエル社製）で市販されているポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体などを用いることができる。このようなホー

ル注入層 30 は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法、電子輸送材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。また、その厚みは、1 ~ 100 nm である。この第 4 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子によれば、前述の第 1 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の効果が得られる。また、ホール注入層 30 が形成されているため、ホールの注入障害を防止することができる。

【0057】図 5 は、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に係る第 5 の構成例を示す説明用断面図である。このエレクトロルミネッセンス素子は、発光層 15 上に、電子輸送層 20 が設けられ、この電子輸送層 20 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 4 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の構成である。電子輸送層 20 を構成する材料としては、第 2 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様のものを用いることができる。この第 5 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子によれば、前述の第 1 の構成例、第 2 の構成例および第 4 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の効果が得られる。

【0058】図 6 は、本発明のエレクトロルミネッセンス素子に係る第 6 の構成例を示す説明用断面図である。このエレクトロルミネッセンス素子は、電子輸送層 20 上に、電子注入層 25 が設けられ、この電子注入層 25 上に、陰極層 3 が設けられていること以外は、第 5 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の構成である。電子注入層 25 を構成する材料としては、第 3 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様のものを用いることができる。この第 6 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子によれば、前述の第 1 の構成例 ~ 第 4 の構成例に係るエレクトロルミネッセンス素子と同様の効果が得られる。

【0059】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」は、「重量部」を意味する。

【0060】（1）共重合体の合成：

〔合成例 1（特定のブロック共重合体の合成）〕単官能ホール輸送性モノマーとして N-ビニルカルバゾール 9.5 ミリモル、単官能電子輸送性モノマーとして 2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール 0.5 ミリモル、およびラジカル重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル 1 ミリモルを、窒素気流下に 100 ミリリットルの耐圧瓶内に入れ、この耐圧瓶内の窒素ガス置換を繰り返して行った。更に、耐圧瓶内に多官能架橋性モノマーとしてジビニルベンゼン（メタ体およびパラ体の混合物）0.2 ミリモル、および重合溶媒として脱水ジメチルホルムアミド 5

0ミリリットルを添加し、60℃で24時間モノマーの重合を行うことにより、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位およびジビニルベンゼンに由来する構造単位よりなり、ジビニルベンゼンに由来する構造単位を除き、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位と2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位とが交互に存在し、ジビニルベンゼンに由来する構造単位がブロック成分中に分散して存在するブロック成分(a b c)と、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位およびジビニルベンゼンに由来する構造単位からなるブロック成分(a c)とにより構成された特定のブロック共重合体を得た。なお、上記の重合においては、一定時間毎に反応系の組成の変化を調べ、N-ビニルカルバゾールと、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとが交互に重合されていることを確認しながら行った。以下、得られた特定のブロック共重合体を特定のブロック共重合体(1)という。

【0061】得られた特定のブロック共重合体(1)について、ブロック成分(a b c)におけるN-ビニルカルバゾールに由来する構造単位および2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位の合計と、ブロック成分(a c)におけるN-ビニルカルバゾールに由来する構造単位との割合、全構造単位中に占めるジビニルベンゼンの割合、ブロック成分(a b c)の重量平均重合度、ブロック成分(a c)の重量平均重合度、並びに特定のブロック共重合体の重量平均分子量を表1に示す。

【0062】〔合成例2~3(特定のブロック共重合体の合成)〕N-ビニルカルバゾールおよび2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールの量を変更せず、ジビニルベンゼンの量を下記表1に示す量に変更したこと以外は、合成例1と同様にして特定のブロック共重合体を得た。以下、この合成例2~3で得られた特定のブロック共重合体を特定のブロック共重合体(2)~(3)という。得られた特定のブロック共重合体(2)~(3)について、ブロック成分(a b c)におけるN-ビニルカルバゾールに由来

する構造単位および2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位の合計と、ブロック成分(a c)におけるN-ビニルカルバゾールに由来する構造単位との割合、全構造単位中に占めるジビニルベンゼンの割合、ブロック成分(a b c)の重量平均重合度、ブロック成分(a c)の重量平均重合度、並びに特定のブロック共重合体の重量平均分子量を表1に示す。

【0063】〔合成例4(共重合体(a b c)の合成)〕単官能ホール輸送性モノマーとしてN-ビニルカルバゾール90ミリモル、単官能電子輸送性モノマーとして2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール10ミリモル、および多官能架橋性モノマーとしてジビニルベンゼン2.5ミリモルを用い、合成例1と同様の操作を行うことにより、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位およびジビニルベンゼンに由来する構造単位よりなり、ジビニルベンゼンに由来する構造単位を除き、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位と2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位とが交互に存在し、ジビニルベンゼンに由来する構造単位が共重合体中に分散して存在する共重合体(a b c)を得た。得られた共重合体(a b c)における全構造単位中に占めるジビニルベンゼンの割合、および共重合体(a b c)の重量平均分子量を下記表1に示す。

【0064】〔合成例5(共重合体(a c)の合成)〕単官能ホール輸送性モノマーとしてN-ビニルカルバゾール100ミリモル、および多官能架橋性モノマーとしてジビニルベンゼン2.5ミリモルを用い、合成例1と同様の操作を行うことにより、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位およびジビニルベンゼンに由来する構造単位からなる共重合体(a c)を得た。得られた共重合体(a c)における全構造単位中に占めるジビニルベンゼンの割合、および共重合体(a c)の重量平均分子量を下記表1に示す。

【0065】

【表1】

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
N-ビニルカルバゾール (ミリモル)		9.5	9.5	9.5	90	100
OXD (ミリモル) *1		0.5	0.5	0.5	10	—
ジビニルベンゼン (ミリモル)		0.2	0.5	1.0	2.5	2.5
重合度	ブロック成分 (abc)	30	40	150	—	—
	ブロック成分 (ac)	350	480	1150	—	—
重量平均分子量 ($\times 10^4$)		7.1	9.7	25	8.9	3.5
ブロック成分(abc)のホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の合計とブロック成分(ac)のホール輸送性構造単位とのモル比	ブロック成分(abc)	10	10	10	—	—
	ブロック成分(ac)	90	90	90	—	—
全構造単位中に占める架橋性構造単位の割合(モル%)		1.96	4.98	9.95	2.49	2.48

*1 OXD: 2- β -ナフチル-5-(ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール

【0066】〔比較合成例〕ジビニルベンゼンを用いなかったこと以外は合成例1と同様にして、N-ビニルカルバゾールおよび2- β -ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールが交互重合されてなるブロック成分(以下、「ブロック成分(a b)」という。)と、N-ビニルカルバゾールが重合されてなるブロック成分(以下、「ブロック成分(a)」という。)とにより構成された比較用ブロック共重合体を合成した。得られた比較用ブロック共重合体においては、ブロック成分(a b)におけるN-ビニルカルバゾールに由来する構造単位および2- β -ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位の合計と、ブロック成分(a)におけるN-ビニルカルバゾールに由来する構造単位との割合が、モル比で10:90であり、ブロック成分(a b)の重量平均重合度が25、ブロック成分(a)の重量平均重合度が160であり、重量平均分子量が35000であった。

【0067】(2) 電荷輸送層形成溶液の調製:

〔調製例1〕合成例1で得られた特定のブロック共重合体(1)をエレクトロルミネッセンス用材料として用い、当該特定のブロック共重合体(1)2.4部を、シクロヘキサノン溶媒200部に溶解することにより、電荷輸送層形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液(1)という。

【0068】〔調製例2〕特定のブロック共重合体

(1)の代わりに、合成例2で得られた特定のブロック共重合体(2)をエレクトロルミネッセンス用材料として用いたこと以外は、調製例1と同様にして電荷輸送層形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液(2)という。

【0069】〔調製例3〕特定のブロック共重合体

(1)の代わりに、合成例3で得られた特定のブロック共重合体(3)をエレクトロルミネッセンス用材料として用いたこと以外は、調製例1と同様にして電荷輸送層

形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液(3)という。

【0070】〔調製例4〕特定のブロック共重合体

(1)の代わりに、合成例4で得られた共重合体(a b c)0.5部および合成例5で得られた共重合体(a c)15.33部をエレクトロルミネッセンス用材料として用いたこと以外は、調製例1と同様にして電荷輸送層形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液(4)という。また、使用したエレクトロルミネッセンス用材料〔共重合体(a b c)と共重合体(a c)との混合物〕において、共重合体(a b c)〔ユニット(ABC)〕におけるホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の合計と、共重合体(a c)〔ユニット(AC)〕におけるホール輸送性構造単位との割合はモル比で10:90である。

【0071】〔調製例5〕特定のブロック共重合体

(1)1部の代わりに、特定のブロック共重合体(1)20部、共重合体(a b c)18部および共重合体(a c)62部をエレクトロルミネッセンス用材料として用いたこと以外は、調製例1と同様にして電荷輸送層形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液(5)という。また、使用したエレクトロルミネッセンス用材料〔特定のブロック共重合体(1)と共重合体(a b c)と共重合体(a c)との混合物〕において、特定のブロック共重合体(1)のブロック成分(a b c)および共重合体(a b c)〔ユニット(ABC)〕におけるホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の合計と、特定のブロック共重合体(1)のブロック成分(a c)および共重合体(a c)〔ユニット(AC)〕におけるホール輸送性構造単位との割合はモル比で20:80である。

【0072】〔比較調製例1〕特定のブロック共重合体

(1)の代わりに、合成例4で得られた共重合体(a b c)4.5部をエレクトロルミネッセンス用材料として用いたこと以外は、調製例1と同様にして比較用の電荷

輸送層形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液（６）という。

【００７３】〔比較調製例２〕特定のブロック共重合体（１）の代わりに、合成例５で得られた共重合体（ａｃ）２、４部をエレクトロルミネッセンス用材料として用いたこと以外は、調製例１と同様にして比較用の電荷輸送層形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液（７）という。

【００７４】〔比較調製例３〕特定のブロック共重合体（１）の代わりに、比較合成例で得られた比較用ブロック共重合体３、０部をエレクトロルミネッセンス用材料として用いたこと以外は、調製例１と同様にして比較用の電荷輸送層形成溶液を調製した。以下、得られた電荷輸送層形成溶液を電荷輸送層形成溶液（８）という。

【００７５】（３）発光層形成溶液の調製：ポリメチルメタクリレート／ビスナフチルオキサジアゾール／クマリン－６（重量比＝２９：６９：２）からなる組成物を発光材料として用い、当該発光材料３部を、シクロヘキサノン１００部に溶解することにより、発光層形成溶液を調製した。

【００７６】（４）エレクトロルミネッセンス素子の製造：

〈製造例１〉ITO膜（陽極層）が形成された５ｃｍ角のガラス基板を用意し、このガラス基板に形成されたITO膜の表面に、調製例１で得られた電荷輸送層形成溶液（１）を、スピンコーターによって塗布した後、得られた塗布膜に対して、２５０℃、１５分間の条件で加熱処理を行うことにより、厚みが２５ｎｍの電荷輸送層を形成した。次いで、電荷輸送層の表面に発光層形成溶液を塗布した後、得られた塗布膜に対して４０℃、６０分間の条件で乾燥処理することにより、厚みが６０ｎｍの発光層を形成した。この発光層の形成において、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することはなかった。そして、この発光層の表面に、蒸着法によって厚みが１００ｎｍの５ｍｍ角のマグネシウム／銀アロイ（重量比１０：１）膜（陰極層）を形成することにより、図１に示す構成のエレクトロルミネッセンス素子を製造した。

【００７７】〈製造例２〉電荷輸送層形成溶液（１）の代わりに、電荷輸送層形成溶液（２）を用いたこと以外は、製造例１と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。この製造例２における発光層の形成において、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することはなかった。

【００７８】〈製造例３〉電荷輸送層形成溶液（１）の代わりに、電荷輸送層形成溶液（３）を用いたこと以外は、製造例１と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。この製造例３における発光層の形成において、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することはなかった。

【００７９】〈製造例４〉電荷輸送層形成溶液（１）の代わりに、電荷輸送層形成溶液（４）を用いたこと以外は、製造例１と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。この製造例４における発光層の形成において、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することはなかった。

【００８０】〈製造例５〉電荷輸送層形成溶液（１）の代わりに、電荷輸送層形成溶液（５）を用いたこと以外は、製造例１と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。この製造例５における発光層の形成において、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することはなかった。

【００８１】〈比較製造例１〉電荷輸送層形成溶液（１）の代わりに、電荷輸送層形成溶液（６）を用いたこと以外は、製造例１と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。この比較製造例１における発光層の形成において、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することはなかった。

〈比較製造例２〉電荷輸送層形成溶液（１）の代わりに、電荷輸送層形成溶液（７）を用いたこと以外は、製造例１と同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を製造した。この比較製造例２における発光層の形成において、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解することはなかった。

【００８２】〈比較製造例３〉電荷輸送層形成溶液（１）の代わりに、電荷輸送層形成溶液（８）を用いたこと以外は、製造例１と同様にしてガラス基板に形成されたITO膜の表面に電荷輸送層を形成し、この電荷輸送層の表面に発光層形成溶液を塗布したところ、電荷輸送層が発光層形成溶液に溶解してしまい、電荷輸送層に損傷を与えることなしに発光層を形成することができなかった。

【００８３】〔エレクトロルミネッセンス素子の評価〕
（１）発光輝度：製造例１～５および比較製造例１～２に係るエレクトロルミネッセンス素子の各々に対し、０～３０Ｖの直流電圧を印加することにより、当該エレクトロルミネッセンス素子を発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製－１００）により測定した。

（２）耐久性：製造例１～５および比較製造例１～２に係るエレクトロルミネッセンス素子の各々を、初期の発光輝度が３００ｃｄ／ｃｍ^２となる条件で連続発光させ、発光開始からその発光輝度が初期の発光輝度の２分の１となるまでの時間（半減期）を測定し、比較製造例２に係るエレクトロルミネッセンス素子における半減期を１００とした場合の指数（以下、「半減期指数」という。）を求めた。以上、結果を下記表２に示す。

【００８４】

【表２】

		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	比較製造例 1	比較製造例 2
ユニット(ABC)のホール輸送性構造単位および電子輸送性構造単位の合計とユニット(AC)のホール輸送性構造単位とのモル比	ユニット(ABC)	10	10	10	10	20	100	0
	ユニット(AC)	90	90	90	90	80	0	100
全構造単位中に占める架橋性構造単位の割合(モル%)		1.96	4.98	9.95	2.48	2.5	2.47	2.48
発光輝度 (cd/m ²)		3800	3900	3700	2500	2200	410	1300
半減期指数		≥500	≥500	≥500	≥500	≥500	25	100

【0085】 以上のように、製造例1～5によれば、電荷輸送層に損傷を与えることなしに、湿式法により発光層を形成することができ、しかも、表2の結果から明らかのように、製造例1～5に係るエレクトロルミネッセンス素子によれば、比較製造例1～2に係るエレクトロルミネッセンス素子に比べ、高い発光効率を得られると共に、優れた耐久性が得られることが確認された。

【0086】

【発明の効果】 本発明のエレクトロルミネッセンス用材料によれば、発光効率が高く、優れた耐久性を有するエレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、しかも、エレクトロルミネッセンス素子における有機材料層を簡単な工程により確実に形成することができる。本発明のエレクトロルミネッセンス素子によれば、高い発光効率および優れた耐久性が得られ、しかも、有機材料層を簡単な工程により確実に形成することができる。本発明のエレクトロルミネッセンス素子の製造方法によれば、発光効率が高く、優れた耐久性を有するエレクトロルミネッセンス素子を製造することができ、しかも、エレクトロルミネッセンス素子における有機材料層を簡単な工程により確実に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

10* 【図1】 本発明に係るエレクトロルミネッセンス素子の第1の構成例を示す説明用断面図である。

【図2】 本発明に係るエレクトロルミネッセンス素子の第2の構成例を示す説明用断面図である。

【図3】 本発明に係るエレクトロルミネッセンス素子の第3の構成例を示す説明用断面図である。

【図4】 本発明に係るエレクトロルミネッセンス素子の第4の構成例を示す説明用断面図である。

【図5】 本発明に係るエレクトロルミネッセンス素子の第5の構成例を示す説明用断面図である。

20 【図6】 本発明に係るエレクトロルミネッセンス素子の第6の構成例を示す説明用断面図である。

【符号の説明】

1 透明基板

2 陽極層

3 陰極層

5 直流電源

10 電荷輸送層

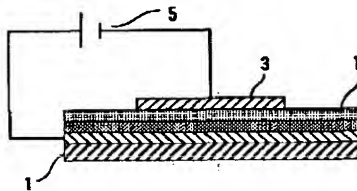
15 発光層

20 電子輸送層

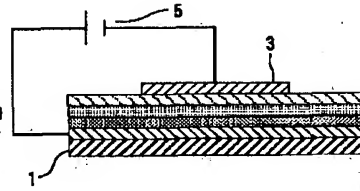
25 電子注入層

* 30 ホール注入層

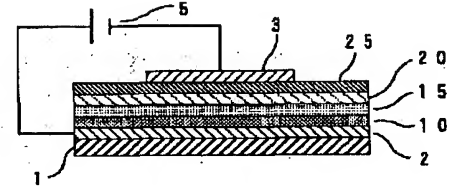
【図1】



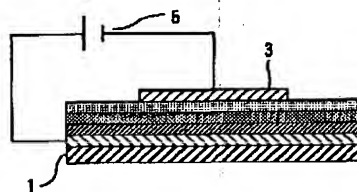
【図2】



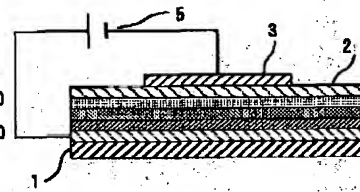
【図3】



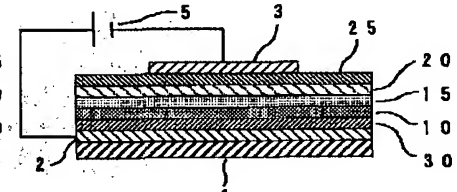
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05B 33/14

識別記号

FI

H05B 33/14

テームコード(参考)

A

(72)発明者 榊原 満彦
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 根来 靖典
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 安田 博幸
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 田中 哲
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72)発明者 福田 辰男
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 AB18 CA01 CB01
DA01 DB03 EB00 FA01
4J002 BC12X BJ00W BJ00X BP03Y
GH00 GQ00 HA05
4J026 HA07 HA08 HA10 HA11 HA19
HA20 HA22 HA24 HA28 HA29
HA32 HA38 HA39 HB07 HB10
HB11 HB19 HB20 HB22 HB24
HB28 HB29 HB32 HB38 HB39
HB45 HB48 HE01